



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

(11) 1003133

(12) C OCTROOI²⁰

(21) Aanvraag om octrooi: 1003133

(22) Ingediend: 15.05.96

(51) Int.Cl.⁶
C08H1/00, C09J189/00

(41) Ingeschreven:
18.11.97

(73) Octrooihouder(s):
Latenstein Zetmeel B.V. te Nijmegen.

(47) Dagtekening:
18.11.97

(72) Uitvinder(s):
Peter Louis Weegels te Doorwerth

(45) Uitgegeven:
02.02.98 I.E. 98/02

(74) Gemachtigde:
Ir. A.A.G. Land c.s. te 2517 GK Den Haag.

(54) **Lijm op basis van gluten en werkwijze voor de vervaardiging daarvan.**

(57) De uitvinding betreft een werkwijze voor het vervaardigen van een lijm op basis van gluten, omvattende het ontvouwen van gluten teneinde de hechtende delen daarvan bloot te leggen; het reduceren van het gluten door zwavelbruggen in het gluten te verbreken ter verkrijging van een lijmoplossing; en het, indien gewenst, verhogen van de viscositeit van de lijmoplossing. Naast de werkwijze betreft de uitvinding de op deze wijze verkregen lijm, die eventueel als smeltlijm kan worden toegepast.

NL C 1003133

De inhoud van dit octrooi komt overeen met de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening n.

**LIJM OP BASIS VAN GLUTEN EN WERKWIJZE VOOR
DE VERAARDIGING DAARVAN**

- De onderhavige uitvinding heeft betrekking op
5 een werkwijze voor het vervaardigen van een lijm op basis
van gluten, alsmede op de op deze wijze verkregen lijm.
- Een lijm heeft over het algemeen een wat tegen-
strijdige combinatie van eigenschappen. Om een lijm goed
te kunnen aanbrengen dient deze laag visceus te zijn.
- 10 Verder dient de lijm in veel gevallen enigszins in de
ondergrond door te dringen. Echter, om te voorkomen dat
de lijm "wegslaat" en om er voor te zorgen dat deze goed
hecht zou een lijm visceus moeten zijn. Om aan deze
combinatie van eigenschappen te voldoen hebben bekende
15 lijmen op basis van natuurlijke grondstoffen (zetmeel,
zetmeelderivaten, eiwitten) een maximaal droge-stof
gehalte van 40%. Boven dat droge-stof gehalte worden zij
te visceus om nog goed verwerkt te kunnen worden. Er
wordt echter gestreefd naar een hoger droge-stof gehalte,
20 aangezien er in dat geval bij droging minder water uit de
lijm verwijderd behoeft te worden. Voor bepaalde toepas-
sing (spaanplaat, gelamineerd hout, papier, karton en
dergelijke) is een hoog watergehalte van de lijm onge-
wenst.
- 25 Van gluten is bekend dat het klevende eigen-
schappen heeft. Het is van zichzelf echter onoplosbaar,
zeer visceus en moeilijk te hanteren. Daardoor is een
volledige exploitatie van de mogelijkheden van gluten
niet mogelijk. Om gluten op te lossen en de viscositeit
30 van de glutenoplossing te verlagen kan er een enzymati-
sche of chemische hydrolyse of een chemische modificatie
(deamidatie) plaatsvinden. Hierdoor verbetert weliswaar
de oplosbaarheid maar de klevende eigenschappen worden
minder.
- 35 Het is het doel van de onderhavige uitvinding
een lijm op basis van gluten te verschaffen, alsmede een
werkwijze voor de vervaardiging daarvan, welke lijm ten
opzichte van de bekende lijmen een relatief hoog droge-

1003133

stof gehalte heeft en toch de voor een lijm gewenste eigenschappen. Bovendien heeft deze lijm gedroogd of in droge vorm goede eigenschappen als smeltlijm.

Dit wordt door de uitvinding bereikt door een 5 lijm te verkrijgen door een werkwijze, omvattende de stappen:

a) het ontvouwen van gluten teneinde de hech-
tende delen daarvan bloot te leggen;

b) het reduceren van het gluten door zwavel-
10 bruggen in het gluten te verbreken ter verkrijging van
een lijmoplossing; en

c) het, indien gewenst, verhogen van de visco-
siteit van de lijmoplossing.

Het ontvouwen van het gluten kan tot stand 15 gebracht worden in een reactiemengsel door toevoeging van ontvouwingshulpmiddelen, of door zeer hoge afschuifspanning, bijvoorbeeld door extrusie, kneden, ultrasonore trillingen, en dergelijke. Het doel van het ontvouwen is het blootleggen van de hechtende delen van het eiwit.
20 Deze delen zijn vanwege het water onoplosbare karakter van het eiwit moeilijk toegankelijk zonder ontvouwingshulpmiddelen of zonder hoge afschuifspanning. Bij het gebruik van ontvouwingshulpmiddelen is het doel tevens de oplosbaarheid van het gluten te verhogen.

25 Door het verbreken van de zwavelbruggen in het eiwit wordt de viscositeit van de lijmoplossing verlaagd.

Het oplossen van gluten zonder dat de structuur wezenlijk wordt aangetast betekent in de praktijk het in oplossing brengen van alle sub-eenheden. Dit kan slechts 30 tot stand komen door een combinatie van één of meer detergentia en/of chaotrope middelen met een reducerend middel. Detergentia hechten aan het oppervlak van het eiwitmolecuul en vouwen het eiwit uit door hun lading. Chaotrope middelen ontvouwen gluten ook. De ontvouwing 35 kan ook tot stand worden gebracht onder zeer hoge afschuifkrachten, zoals in een extruder. Het ontvouwen heeft onder andere tot gevolg dat het reducerend middel de glutenmoleculen beter kan bereiken. De zeer hoge af-

1003133

schuifkrachten hebben zelf ook een reducerend effect aangezien zwavelbruggen onder invloed van voldoende mechanische energie (kneden, extrusie, ultrasonore energie) worden verbroken (F. MacRitchie, J. Polym. Sci.

- 5 Symp., No. 49 (1975) 85-90). De combinatie van bewerkingen (ontvouwen en reduceren) leidt uiteindelijk tot het verlagen van de viscositeit of zelfs het oplossen van het gluten.

Desgewenst kan het oplossen (ontvouwen) en
10 reduceren plaats vinden bij verhoogde temperatuur, bijvoorbeeld 70°C, om het oplossen en de reductie te versnellen in waterig medium (maximum 100°C) of het mengen in de extruder te vergemakkelijken (maximum 150°C).

Door reductie van het gluten en het oplossen
15 van het gereduceerde gluten wordt een laag-viscouse oplossing verkregen, die bij voorkeur verder verdikt wordt. De verdikkingsstap is echter niet noodzakelijk, omdat de oplossing reeds zeer goede lijm eigenschappen bezit. Voorts is een dergelijke verdikkingsstap niet
20 nodig indien het gluten onder hoge afschuifspanning en met een laag vochtgehalte, zoals tijdens extrusie, gemengd is.

Stap a) en b) worden bij voorkeur tegelijkertijd uitgevoerd. Dit betekent echter niet dat voor de
25 werkwijze volgens de uitvinding een gelijktijdige uitvoering van genoemde stappen noodzakelijk is. Een gelijktijdig reduceren en ontvouwen kan bijvoorbeeld tot stand gebracht worden door het oplossen van het reductiemiddel en het detergens en/of chaotrope middel in water, en het
30 aan deze oplossing toevoegen van het gluten.

Het reduceren van het gluten kan tot stand gebracht worden door toevoeging van een reductiemiddel aan het gluten. Een dergelijk reductiemiddel kan elk voor het reduceren van eiwitten geschikt middel zijn, maar
35 wordt bij voorkeur gekozen uit dithiohtreitol, cysteïne, gluta-thion, en meest bij voorkeur sulfiet. Sulfiet heeft de bijzondere voorkeur omdat het relatief goedkoop is. Sulfiet wordt bijvoorbeeld gebruikt in een concentratie

1003133

tussen 0,1 en 2 gew.%, bij voorkeur 0,3 gew.%. De reduc-
tiebehandeling heeft tot gevolg dat de sub-eenheden van
het gluten, zoals bijvoorbeeld glutenine, vrijkomen.

Na reductie en oplossen wordt een oplossing
5 verkregen die verrassenderwijs nog steeds goede kleefei-
genschappen bezit. Om de viscositeit van de oplossing te
optimaliseren kan er echter een aanvullende behandeling
plaatsvinden. Deze behandeling is gebaseerd op het op-
nieuw verknopen van de door reductie gesplitste subeenhe-
10 den van het gluten (bijvoorbeeld glutenine). Dit is moge-
lijk omdat de reductie een reversibel proces is. Door dit
verknopen ontstaat een netwerk waardoor de oplossing
opnieuw visceus wordt. Het verhogen van de viscositeit
van de lijmoplossing kan op verschillende manieren tot
15 stand gebracht worden.

Eén van die manieren is oxidatie van het gere-
duceerde gluten, dat op twee verschillende manieren
bereikt kan worden. De eerste manier is door het weghalen
van het reductiemiddel. De reductiereactie is reversibel
20 en door het reductiemiddel weg te halen zullen de subeen-
heden zich weer samenvoegen tot gluten. Het verwijderen
van het reductiemiddel kan bijvoorbeeld gebeuren door
verwarming. Deze wijze van oxidatie wordt verder aange-
duid als passieve oxidatie.

25 Daarnaast kan oxidatie tot stand gebracht
worden door toevoeging van een oxidatiemiddel. Dit wordt
actieve oxidatie genoemd. Geschikte oxidatiemiddelen zijn
bijvoorbeeld waterstofperoxyde, kaliumbromaat, en in het
bijzonder kaliumjodaat. Met name deze laatste is zeer
30 effectief bevonden.

Een andere manier om de viscositeit van de
lijmoplossing te verhogen is het gebruik van eiwitcross-
linkers. Dergelijke crosslinkers zijn bijvoorbeeld for-
maldehyde, glutaraaldehyde en glyoxaal. Er kunnen ook
35 andere crosslinkers als anhydriden (bijvoorbeeld maleïne-
zuur anhydride) of resorcinol/formaldehyde conjugaten
worden gebruikt. Van deze crosslinkers heeft formaldehyde
de voorkeur. Op de eerste plaats omdat het goedkoop is,

1003133

maar daarnaast is het in staat te reageren met het chaotrope middel ureum. Door deze reactie verdwijnt formaldehyde uit het eindprodukt. Dit is van belang omdat lijmen en dergelijke moeten voldoen aan wettelijke normen die 5 onder andere voorschrijven dat het gehalte aan formaldehyde in het eindprodukt slechts een bepaalde, lage waarde mag hebben. Bij voorkeur is de hoeveelheid toe te voegen crosslinkers 0,1 tot 5 gew.%.

Een derde mogelijkheid voor het verhogen van de 10 viscositeit van de lijmoplossing is een verhoging van de pH, bij voorkeur tot maximaal 6,5. pH-verhoging heeft nog een bijkomend effect. De pH stuurt namelijk de reactiesnelheid van met name de crosslinkingsreactie van bijvoorbeeld formaldehyde. Hoe hoger de pH hoe hoger de 15 reactiesnelheid. Afhankelijk van de gevolgde werkwijze en de gebruikte concentraties kan het tijdstip van de viscositeitsstijging ingesteld worden tussen 0,1 seconde en 48 uur.

Indien gewenst kunnen additieven worden toegevoegd, zoals weekmakers (glycerol, sorbitol, propyleenglycol, ftalaten, etc.), strekkingsmiddelen/vulstoffen (klei, bentoniet, kokosnootschillenmeel, houtstofmeel, meel van granen), hydrofoberingsmiddelen (wassen, oliën, vetten), verdikkingsmiddelen (zetmeel, zetmeelderivaten, 25 hydrocolloïden), kleurstoffen, conserveringsmiddelen, antischuimmiddelen, hulpstoffen voor extrusie, etc..

De lijm volgens de uitvinding wordt verkregen door de uitvoering van het hierboven beschreven proces. In een voorkeursuitvoeringsvorm kan een lijm volgens de 30 uitvinding worden verkregen door het oplossen van ureum tot een eindconcentratie van 30-50%, bij voorkeur 40% in water met een zure pH; het in de ureumoplossing oplossen van sulfiet, bij voorkeur in de vorm van natrium metabisulfiet tot een eindconcentratie van 0,05-2%, bij voorkeur 0,3%; het aan de sulfiet/ureum oplossing toevoegen van gluten tot een eindconcentratie van 10-30%, bij voorkeur 20% voor het verkrijgen van een lijmoplossing; en het verhogen van de viscositeit van de lijmoplossing 35

1003133

door de pH te verhogen naar pH 6,5, bij voorkeur met geconcentreerde loog; of het verhogen van de viscositeit met 0,01-5 % formaldehyde, bij voorkeur 2%; of het verhogen van de viscositeit met 0,05-5% KIO₃, bij voorkeur 5 0,1%; of het verhogen van de viscositeit door een combinatie van pH verhoging en/of formaldehyde toevoeging en/of KIO₃ toevoeging.

De lijm volgens de uitvinding is volledig bio-afbreekbaar. Het bevat geen ongewenste, niet in levens-10 middelen toegestane additieven, zoals conserveringsmiddelen en oplosmiddelen. De lijm kan gebruikt worden als hars, die een laag formaldehydegehalte heeft of formaldehydevrij is, en toegepast wordt in de vervaardiging van spaanplaat, MDF, triplex/multiplex en andere houtproduk-15 ten. De lijmen die daarin tot nu toe gebruikt werden hebben allen een hoog gehalte aan formaldehyde, die schadelijk kan zijn voor de gezondheid.

De glutenlijm volgens de uitvinding kan boven-dien de gangbare harsen op basis van ureum formaldehyde, 20 melamine ureum formaldehyde, en dergelijke ten dele vervangen. Hierbij doet het dan dienst als zogeheten "scavenger", dat wil zeggen als middel dat de overmaat formaldehyde wegvangt, tijdens en na het persen van de platen, zonder dat het de eigenschappen van de gangbare 25 harsen beïnvloedt. Toepassing van gluten als scavenger is reeds goed beschreven (M.F. Adams, R.A.V. Raff, H.F. Austin, Adhesives Age, sept. 1969, p. 34-36, K. Yanakawa, Adhesives forwood, JP 85-61677 850326/JP61221280 A2 861001). De poedervorm waarin het gluten wordt toegepast 30 is voor de spaanplaatindustrie moeilijk te verwerken, aangezien het droge gluten hetzij door de droge spaanders gemengd moet worden, hetzij door de natte, gangbare harsen gehomogeniseerd dient te worden. De glutenlijm van de onderhavige uitvinding daarentegen kan samen met de 35 gangbare harsen op de spaanders worden verneveld of gesproeid, wat een veel eenvoudiger opbrengwijze betekent.

1003133C2

De uitvinding is verder geschikt als zogeheten "natte" lijm voor laminaten, waarin tot nu toe op organische oplosmiddelen gebaseerde lijmen werden toegepast. Dergelijke laminaten zijn bijvoorbeeld gebaseerd op 5 papier, karton, aluminium, plastic, zand etc., en combinaties daarvan.

De uitvinding is daarnaast geschikt als smeltlijm, hetzij in de na aanbrengen gedroogde vorm (al dan niet door geforceerd drogen met microgolven, hete lucht, 10 infrarood, en dergelijke), hetzij door aanbrengen van de gedroogde lijm, bijvoorbeeld gesproeidroogd materiaal of als gedroogde film, hetzij na verwerking onder hoge afschuifspanning (shear) zoals na extrusie. Deze smeltlijm kan gebruikt worden om bijvoorbeeld laminaten te 15 vormen gebaseerd op papier, karton, aluminium, plastic, zand etc., en combinaties daarvan door gedurende korte tijd de substraten met lijm te verhitten met een sealbalk, microgolf straling, of hete walsen, en dergelijke. Omdat de lijm volgens de uitvinding bio-afbreekbaar is, 20 is herverwerking van papier en karton, die nu veel problemen ondervindt van de niet bio-afbreekbare smeltlijmen, eenvoudiger.

Verder is de uitvinding geschikt als lijm voor 25 zandmaterialen, zoals bijvoorbeeld gebruikt in ijzergietmallen, klei-adsorbentia, schuurpapier, anti-erosielagen etc..

Andere toepassingen omvatten het stijven van textiel, sterken van garens ter bescherming tijdens 30 weven, het vormen van schuimen die toegepast kunnen worden als isolatiemateriaal, als absorbens van (aard)olie en aardolieprodukten, en als wondafdekmiddel.

De onderhavige uitvinding zal verder worden verduidelijkt aan de hand van de begeleidende voorbeelden 35 die slechts gegeven zijn ter illustratie en niet de bedoeling hebben de uitvinding op enigerlei wijze te beperken.

1003133

VOORBEELDEN**VOORBEELD 1****Effect van concentraties gluten en ureum op viscositeit**

Er werd een aantal glutenlijmen vervaardigd
5 door na oplossen van ureum en citroenzuur in water eerst
natrium metabisulfiet te doseren gevolgd door gluten. Na
20 minuten mengen op de gewenste temperatuur werd ge-
koeld. De glutenlijmen 1, 2, 7 en 8 hebben, ondanks hun
hoog droge-stofgehalte (55-60%) en ondanks hun hoog
10 glutengehalte, een lage viscositeit (400-850 cPoise). Met
deze viscositeiten is het mogelijk de lijm te verspuiten
of te vernevelen op een substraat.

In onderstaande tabel 1 staat het effect van de
receptuur en bereidingswijze van enkele glutenlijmen
15 weergegeven.

1003133

Tabel 1
Effect van concentraties gluten en ureum en produktietemperatuur op viscositeit

Monsternummer	1	2	3	4	5	6	7	8
Receptuur (g)								
citroenzuur	600	600	600	600	600	25	1200	1000
Gluten	12890	12890	14180	15495	16945	544	25780	24060
Ureum	23730	23730	26105	21385	23405	1000	47460	44925
Water	22730	27900	19915	22525	19050	956	45460	50185
Natrium metabisulfiet	180	180	180	180	180	7,5	360	3600
Antischuim SB2033	-	-	-	-	-	2,5	-	-
Samenstelling								
Droge stof (%)	60	55	66	60	66	60	60	56
Gluten/ureum	0,50	0,50	0,50	0,67	0,67	0,50	0,50	0,50
Produktie temperatuur (°C)	90	70	70	70	70	40	70	70
Eigenschappen								
pH	6,6	5,0	5,4	5,3	5,2	4,6	5,0	5,2
Viscositeit (cPoise)	500	400	1950	35.000	160.000	2500	850	400

1003133

VOORBEELD 2**Reductiemiddelen**

Een aantal reductiemiddelen werd op laboratoriumschaal (eindgewicht 2500 g) uitgetest op hun effectiviteit in viscositeitsverlaging van een recept volgens monster 1 uit voorbeeld 1. Naast natrium metabisulfiet werden natriumsulfiet, dithiothreitol en cysteïne op hun reducerende werking onderzocht. Dit resulteerde in de volgende eigenschappen van de glutenlijmen (Tabel 2).

1003133

Tabel 2
Eigenschappen van glutenlijmen gereduceerd met verschillende reducerende middelen

Monstercode	9	10	11	12
Reducerend middel (dosering)	natrium metabisulfiet (0,3%)	natriumsulfiet (0,1%)	dithiothreitol (0,2%)	cysteine (0,6%)
Eigenschappen				
pH	6,4	7,3	6,5	6,6
Viscositeit (cPoise)	2900	5000	138.000	75.000

1003133

Zoals uit tabel 2 blijkt heeft natrium metabisulfiet de voorkeur wat betreft het viscositeitsverlagend effect.

VOORBEELD 3

5 Gebruik van glutenlijm in spaanplaat

De monsters glutenlijm 2, 3 en 4 uit voorbeeld 1 werden gebruikt in de produktie van spaanplaat. Hout-spaanders (<3 mm mesh, 4 % vocht) werden mechanisch gemengd met de glutenlijm (10 % (droge stof/droge stof)) 10 waaraan vooraf een crosslinker (formaldehyde, glutar-dialdehyde of maleïnezuur anhydride) was toegevoegd. De belijmde spaanders werden bij 200 °C plaattemperatuur en een persdruk van 150-200 atmosfeer gevormd in een mal van 130 mm diameter. Gestreefd werd naar een dichtheid van de 15 spaanplaat van 650 kg/m³ en een dikte van 12 mm. De pers-tijden waren 2,5, 3 en 4 min. Na afkoelen en al dan niet na conditioneren (tot constant gewicht bij 20°C en 65% relatieve luchtvuchtigheid), werden uit de spaanplaat testmonsters gezaagd van 50×50 mm voor het bepalen van de 20 transversale "Internal Bond Strength" (EN319). De resultaten staan weergegeven in Tabel 3.

1003133

Tabel 3

Effect van glutenlijm, crosslinker type en perstijd op de "Internal Bond Strength" van spaanplaat

Monster-nr.	Crosslinker		Perstijd (min)	Gemiddelde dichtheid (Kg/m ³)	Gemiddelde Internal Bond Strength (N/mm ²)
	type	dosering (%)			
2	formaldehyde	2,5	3	654	0,59
2	formaldehyde	2,5	4	653	0,57
2	glutaardialdehyde	1,5		654	0,49
2	glutaardialdehyde	1,5	4	646	0,47
2	formaldehyde	0,7	2,5	- ²	0,45
2	formaldehyde	0,7	3,0	-	0,68
2	formaldehyde	1,5	2,5	-	0,65
2	formaldehyde	1,5	3,0	-	0,75
2	formaldehyde	3,0	2,5	-	0,68
2	formaldehyde	3,0	3,0	-	0,71
3	formaldehyde	1,5	2,5	-	0,64
3	formaldehyde	1,5	3,0	-	0,76
3	formaldehyde	3,0	2,5	-	0,61
3 ¹	formaldehyde	3,0	3,0	-	0,77
3 ¹	formaldehyde	1,5	2,5	-	0,49
3 ¹	formaldehyde	1,5	3,0	-	0,71
3 ¹	formaldehyde	3,0	2,5	-	0,56
4	formaldehyde	3,0	3,0	-	0,96
4	formaldehyde	1,5	2,5	-	0,73
4	formaldehyde	1,5	3,0	-	0,85
4	formaldehyde	3,0	2,5	-	0,87
4	maleïnezuur anhydride	3,0	3,0	-	0,99
4	maleïnezuur anhydride	1,0	2,5	-	0,75
4	maleïnezuur anhydride	1,0	3,0	-	0,66
UF 5540			4,0	668	0,78

¹ Hier werd in plaats van 10 %, 13 % glutenhars toegevoegd

² Soortelijk gewicht niet bepaald

1003133

In de regel wordt een minimaal aanvaardbare Internal Bond Strength gesteld op 0,60-0,65 N/mm². Zoals te zien is voldoen de meeste glutenlijmen hier aan. Voorts is te zien dat relatief korte perstijden nodig zijn om het gewenste resultaat te bereiken. In vergelijking met de gangbare ureum formaldehyde harsen (UF) waren de resultaten met de glutenlijmen vergelijkbaar.

VOORBEELD 4

10 Scavenger

De toepassing van glutenlijm als scavenger van formaldehyde is onderzocht. Daarbij bleek dat vervanging van 10% van een standaard ureum formaldehyde hars mogelijk is, zonder een duidelijk verlies aan Internal Bond Strength.

VOORBEELD 5

Fineerplaat

Glutenlijm 4 uit Voorbeeld 1 werd onder goed roeren met 50% NaOH op pH 6,5 gebracht. Vervolgens werd 0,2 % formaldehyde toegevoegd en gemengd. Dit mengsel werd aangebracht op 4 fineerstukken (25×25 cm) Occumé (1,5 mm dik) of Meranti (1,5 mm dik). Er werd enkelzijdig respectievelijk 111,5 en 150 g/m², opgebracht. Een onbelijmd fineerstuk werd steeds met gekruiste houtnerf belegd met de belijmde fineerstukken en gedurende 10 minuten geperst bij 8 atmosfeer en 105°C. Na afkoelen werd getracht de lijmlaag tussen de fineerstukken te splijten. Dit gaf aanzienlijke vervezeling van het hout, wat een teken is van de goede werking van de glutenlijm.

Aangezien de gedroogde glutenlijm goede hechttende eigenschappen bezit na verhitten (smeltlijm) werd in verdere proeven na aanbrengen van de glutenlijm 4 (pH 6,5 met 0,2% formaldehyde) op Occumé fineer (2×2 cm) gedroogd. Twee stukken fineer (al dan niet belijmd) werden kruislings op elkaar gelegd en gedurende 1 of 2 minuten bij 100 of 120°C geperst bij 8 atmosfeer. In Tabel 4

1003133

staat aangegeven bij welke monsters een goede vervezeling
van de fineer optrad bij het splijten van de lijmlaag.

1003133

Tabel 4

Effect van perstijd, lijmhoeveelheid en een- of tweezijdige belijming op de vervezeling¹ van Occumé fineer

Perstijd (min)	Perstemperatuur (°C)	Eenzijdige belijming		Tweezijdige belijming		Blanco ² Eenzijdig 150 g/m ²
		150 g/m ²	75 g/m ²	150 g/m ²	75 g/m ²	
1	100	±	-	++	±	±
	120	+	±	++	++	+
2	100	±	-	++	-	±
	120	++	+	+++	++	±

¹ - = geen hechting en vervezeling; ± = wel hechting, maar geen vervezeling; + = hechting en vervezeling; ++ goede hechting en vervezeling; +++ = zeer goede hechting en vervezeling

² Glutenlijm 4 uit Voorbeeld 1 op pH 6,5 gebracht, maar zonder crosslinker

1003133

Zoals uit Tabel 4 blijkt is zelfs bij een geringe belijming van 75 g/m² en bij 2 min bij 120°C nog vervezeling van de met glutenlijm gehechte fineerstukken te zien. Bij het aanbrengen van een grote hoeveelheid lijm (2x150 g/m²) 5 is zelfs een goede hechting te verkrijgen bij 1 minuut perstijd en 100°C. Tevens blijkt dat glutenlijm 4 zonder crosslinker een matige hechting van de fineer geeft.

Om het gebruik van een oxiderend middel te illustreren werd een oplossing van 10% KIO₃ op Occumé 10 fineerstukken aangebracht (25-35 g/m³) en gedroogd. Op andere stukken fineer werd 150 g/m² glutenlijm 4 (pH 6,5) aangebracht en gedroogd. Deze stukken werden kruislings op elkaar gelegd en gedurende 1 minuut bij 120°C of gedurende 2 minuten bij 100, 120 of 180°C geperst. De 15 fineerplaatjes, welke gedurende 2 minuten bij 120 en 180°C geperst waren, vervezelden tijdens het splijten van de lijm laag. Bij de andere plaatjes was wel hechting, maar geen vervezeling.

20 VOORBEELD 6

Smeltlijm op basis van gluten verkregen door extrusie

Om het ontvouwen van gluten door middel van hoge afschuifkrachten te demonstreren, werd gluten met glycerol en water in een extruder gemengd en geëxtrudeerd. Er werd gebruik gemaakt van een Clextral BC 45 meedraaiende dubbelschroefextruder (L/D 23, Lengte 1250 mm) met een matrijs met vier openingen (diameter 2 mm). Als voorbeeld wordt hier een glutendosering van 40 kg/uur, een waterdosering van 20 kg/uur en een glycerol-dosering van 8 l/uur, bij een toerental van 150 rpm gegeven. Bij deze omstandigheden liep de temperatuur van het mengsel op van 29°C tot 74°C. Het amperage van de extruder was 23 Amp, met een tegendruk van de schroef van 85 bar. Het vochtgehalte van het extrudaat was 32,5 %. 30

Onder deze omstandigheden ontstaat een goed ontvouwen gluten, aangezien het extrudaat homogeen was. Omdat het materiaal plastisch is, hoeft de viscositeit niet meer verhoogd te worden. Van het extrudaat werden 35

1003133

korrels gemaakt. Als deze korrels tussen karton (liner) werden gebracht en bij 180°C geperst werden, was de liner binnen 10 seconden zo goed aan elkaar gehecht dat papiervervezeling optrad bij het uit elkaar trekken.

5

VOORBEELD 7

Smeltlijm voor papier/karton

Glutenlijm 8 uit Voorbeeld 1 werd onder 2 bar via mondstuken op twee banen eenzijdig glad enveloppen-
10 papier gebracht (30 g lijm/m^2) en met infrarood licht in 10 seconden gedroogd. De twee papierbanen werden met de belijmde kant samengebracht en gedurende 0,2 seconden met een sealbalk van 200°C gesealed. De banen waren zeer goed gehecht, aangezien bij het splitsen van de banen sterke
15 papiervervezeling optrad.

VOORBEELD 8

Smeltlijm voor laminaat van aluminium op papier en PE op papier

20 Glutenlijm 1 uit Voorbeeld 1 werd op ongecoat houtvrij basispapier gebracht ($2-3 \text{ g lijm/m}^2$) door middel van rotogravure bij een hoge loopsnelheid. Vervolgens werd er op de lijmlaag een dunne laag aluminium folie (dikte 40-60 nm) gebracht en gedroogd. Dit gaf een goede
25 hechting van het aluminium op het papier en gaf een glad oppervlak.

Glutenlijm 2 uit Voorbeeld 1 werd op kraftpapier aangebracht (45 g lijm/m^2) en met een laag PE folie bedekt. Na droging was de PE laag goed gehecht op het
30 papier.

VOORBEELD 9

Glutenlijm voor zandachtige materialen

De goede hechtende werking van de glutenlijm voor zandachtige materialen kan worden geïllustreerd met een drietal toepassingen. Glutenlijm 3 uit Voorbeeld 1 (1%) werd toegevoegd aan gegloeid en gedroogd zeezand en goed gemengd. In het zand/glutenlijm mengsel werden

1003133

vormen aangebracht. Na korte tijd ontstond een vast materiaal. De goede bindkracht, het lage watergehalte, de mogelijkheid tot het aanbrengen van gietvormen en de herverwerkbaarheid maakt de glutenlijm goed geschikt als 5 bindmiddel in groenzandkernen (gietmallen van zand) voor ijzergieterijen.

Glutenlijm 6 uit Voorbeeld 1 werd gebruikt als bindmiddel van zand op ongecoat houtvrij schrijfpapier. Op lijmlagen van 15, 30, 60 en 90 g/m² werd zeezand ge-10 strooid. Het overtollige zand werd afgevoerd en het papier met lijm en zand werd gedurende 10 minuten in een geventileerde droogstoof bij 100°C gedroogd. Op deze wijze werd een schuurpapier gevormd, waarbij het zand - zelfs verlijmd met 15 g lijm/m² - een goede hechting met 15 het papier vertoonde, zonder dat het tijdens schuren losliet.

Glutenlijm 7 uit Voorbeeld 1 werd gemengd met klei geschikt voor adsoortiekorrels (bijvoorbeeld voor vloerkorrels als absorbens van gemorste olie, schadelijke 20 stoffen en dergelijke en voor kattebakkorrels) (1-3%, eventueel tot 4% aangevuld met water). Na persen bij 60-80°C werden kleiadsorptiekorrels gevormd waarbij de klei goed was gehecht en geen problemen meer gaf met stuiven.

25 VOORBEELD 10

Glutenlijm voor het stijven van textiel

Een katoenen doek van 100 g werd geïmpregneerd met 10 g Glutenlijm 1 uit Voorbeeld 1 door de lijm erop te vernevelen. Na drogen werd een stijf doek verkregen 30 met goede vouweigenschappen.

1003133

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor het vervaardigen van een lijm op basis van gluten, omvattende de stappen:
 - 5 a) het ontvouwen van gluten teneinde de hech-
tende delen daarvan bloot te leggen;
 - b) het reduceren van het gluten door zwavel-
bruggen in het gluten te verbreken ter verkrijging van
een lijmoplossing; en
- 10 c) het, indien gewenst, verhogen van de visco-
siteit van de lijmoplossing.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, **met het kenmerk**, dat de stap a) en b) tegelijkertijd worden uitgevoerd.
- 15 3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, **met het kenmerk**, dat het reduceren van het gluten in een reactiemengsel tot stand gebracht wordt door toevoeging aan het gluten van een reductiemiddel, bijvoorbeeld gekozen uit dithiothreitol, cysteïne, glutathion, en bij voorkeur door sulfiet, of combinaties van dezen.
- 20 4. Werkwijze volgens conclusie 1, 2 of 3, **met het kenmerk**, dat het ontvouwen van het gluten in een reactiemengsel tot stand gebracht wordt door toevoeging aan het gluten van één of meer detergentia en/of chaotro-
pe middelen.
- 25 5. Werkwijze volgens conclusie 4, **met het kenmerk**, dat de detergentia worden gekozen uit de groep, die bestaat uit de groepen alkyl waterstof sulfaten (zoals natrium dodecyl sulfaat, polysorbaten, octylglucosiden), alkyl benzeen sulfonzuren, octylfenyl- of octyl-cyclohexylderivaten (Triton), steroïde-derivaten (CHAPS, cholaten) en de chaotrope middelen worden gekozen uit de groep, die bestaat uit guanidine, ureum en thioureum.
- 30 6. Werkwijze volgens conclusie 3, 4 of 5, **met het kenmerk**, dat het reactiemengsel wordt gevormd door het/de reducerend(e) middel(en) en het/de deter-
gentia en/of chaotro(o)p(e) middel(en) op te lossen in water, en het gluten daaraan toe te voegen.

1003133

7. Werkwijze volgens één der conclusies 1-4, met het kenmerk, dat het ontvouwen en/of reduceren van het gluten tot stand gebracht wordt door het gluten te onderwerpen aan hoge afschuifspanningen bij een laag 5 vochtgehalte.

8. Werkwijze volgens conclusie 7, met het kenmerk, dat de hoge afschuifspanningen tot stand worden gebracht middels bijvoorbeeld extrusie, kneden of ultrasone trillingen.

10 9. Werkwijze volgens conclusies 1-8, met het kenmerk, dat het verhogen van de viscositeit van de lijmoplossing tot stand gebracht wordt door oxidatie van het gereduceerde gluten, crosslinking van het gereduceerde gluten, verhoging van de pH van het reactiemengsel 15 of combinaties hiervan.

10. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat oxidatie van het gereduceerde gluten passief tot stand gebracht wordt door het uit het reactiemengsel verwijderen van het reductiemiddel, bijvoorbeeld door 20 verwarming.

11. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat oxidatie van het gereduceerde gluten actief tot stand gebracht wordt door het aan het reactiemengsel toevoegen van een oxidatiemiddel.

25 12. Werkwijze volgens conclusie 11, met het kenmerk, dat het oxidatiemiddel kaliumbromaat, waterstofperoxyde en bij voorkeur kaliumjodaat, of combinaties van dezen, is.

30 13. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat crosslinking van het gereduceerde gluten tot stand gebracht wordt door toevoeging van een eiwitcrosslinker aan het reactiemengsel, welke eiwitcrosslinker bijvoorbeeld glyoxaal, glutardialdehyde, een anhydride, bijvoorbeeld maleïnezuur anhydride, resorcinol/formaldehyde conjugaten, en bij voorkeur formaldehyde, of combinaties van dezen, is.

35 14. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat bij verhoging van de pH van het reactiemeng-

1003133

sel deze bij voorkeur tot een pH van maximaal 6,5 verhoogd wordt.

15. Op gluten gebaseerde lijm, te verkrijgen door de werkwijze volgens één der conclusie 1-14.

5 16. Lijm volgens conclusie 15, te verkrijgen door:

a) het oplossen van ureum tot een eindconcentratie van 30-50%, bij voorkeur 40% in water met een zure pH;

10 b) het in de ureumoplossing oplossen van sulfiet, bij voorkeur in de vorm van natrium metabisulfiet, tot een eindconcentratie van 0.05-2 %, bij voorkeur 0.3%;

c) het aan de sulfiet/ureum oplossing toevoegen 15 van gluten tot een eindconcentratie van 10-30%, bij voorkeur 20%, voor het verkrijgen van een lijmoplossing; en

d) het verhogen van de viscositeit van de lijmoplossing door:

20 d1) de pH te verhogen naar pH 6,5, bij voorkeur met geconcentreerde loog; of

d2) het verhogen van de viscositeit met 0.01-5 % formaldehyde, bij voorkeur 2%; of

d3) het verhogen van de viscositeit met 0.05-5% 25 KIO_3 , bij voorkeur 0.1%; of

d4) het verhogen van de viscositeit door een combinatie van pH verhoging en/of formaldehyde toevoeging en/of KIO_3 toevoeging.

17. Smeltlijm te verkrijgen door een lijm 30 volgens conclusie 15 of 16 voorafgaand aan of na het aanbrengen daarvan op het te verlijmen oppervlak of voorwerp te drogen.

18. Smeltlijm volgens conclusie 17, **met het kenmerk**, dat het drogen geforceerd tot stand gebracht 35 wordt, bijvoorbeeld door middel van hete lucht, microgolven, infrarood bestraling etc..

19. Smeltlijm te verkrijgen door:

1003133

- a) het ontvouwen en/of reduceren van gluten door het te onderwerpen aan hoge afschuifspanningen bij een laag vochtgehalte;
 - b) eventueel het daarvoor, daarna of gelijktijdig daarmee reduceren van het gluten door middel van één of meer reductiemiddelen ter verkrijging van een lijmoplossing; en
- 10 20. Werkwijze volgens één der conclusies 1-14 of lijm volgens één der conclusies 15-19, waarbij de lijm tevens één of meer additieven bevat gekozen uit weekmakers (glycerol, sorbitol, propyleenglycol, ftalaten, etc.), strekkingsmiddelen/vulstoffen (klei, bentoniet,
- 15 kokosnootschillenmeel, houtstofmeel, meel van granen), hydrofoberingsmiddelen (wassen, oliën en vetten), verdikkingsmiddelen (zetmelen, zetmeelderivaten, hydrocolloïden), kleurstoffen, conserveringsmiddelen, antischuimmiddelen, hulpstoffen voor extrusie.

20

1003133

NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE

IDENTIFICATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE		Kenmerk van de aanvrager of van de gemachtigde L PS/MM/5
Nederlandse aanvraag nr. 1003133	Indieningsdatum 15 mei 1996	
		Ingevoerde voorrangsdatum
Aanvrager (Naam) LATENSTEIN ZETMEEL B.V.		
Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type --	Door de Instane voor Internationaal Onderzoek (ISA) aan het verzoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr. SN 27635 NL	
I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven) Volgens de Internationale classificatie (IPC) Int.Cl.6: C 09 J 189/00, C 08 H 1/00		
II. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK		
Onderzochte minimum documentatie		
Classificatiesysteem	Classificatiesymbolen	
Int.Cl.6:	C 09 J, C 08 H	
Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen		
III. <input type="checkbox"/> GEEN ONDERZOEK MOGELIJK VOOR BEPAALDE CONCLUSIES (opmerkingen op aanvullingsblad)		
IV. <input type="checkbox"/> GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING (opmerkingen op aanvullingsblad)		

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP
 IPC 6 C09J189/00 C08H1/00

Volgens de Internationale Classificatie van octrooien (IPC) of zowel volgens de nationale classificatie als volgens de IPC.

B. ONDERZOEKTE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK

Onderzochte minimum documentatie (classificatie gevolgd door classificatiesymbolen)
 IPC 6 C09J C08H

Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor dergelijke documenten, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen

Tijdens het internationaal nieuwheidsonderzoek geraadpleegde elektronische gegevensbestanden (naam van de gegevensbestanden en, waar uitvoerbaar, gebruikte trefwoorden)

C. VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

Categorie	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
X	DIE STÄRKE, deel 20, nr. 12, 1968, DE, bladzijden 395-399, XP002022149 M. ROHRLICH ET AL.: "Weizenkleber als technischer Rohstoff" zie bladzijde 397, linker kolom, regel 45 - rechter kolom, regel 41 ---	1-3,7,8, 15
A	DE 42 25 465 A (FRITZ HÄCKER UND SOHN GMBH & CO) 17 Februari 1994 zie het gehele document -----	1,15,17

<input type="checkbox"/>	Verdere documenten worden vermeld in het vervolg van vak C.	<input checked="" type="checkbox"/> Leden van dezelfde octrooifamilie zijn vermeld in een bijlage
* Speciale categorieën van aangehaalde documenten		

- *'A' document dat de algemene stand van de techniek weergeeft, maar niet beschouwd wordt als zijnde van bijzonder belang
- *'E' eerder document, maar gepubliceerd op de datum van indiening of daarna
- *'L' document dat het beroep op een recht van voorrang aan twijfel onderhevig maakt of dat aangehaald wordt om de publikatiedatum van een andere aanhaling vast te stellen of om een andere reden zoals aangegeven
- *'O' document dat betrekking heeft op een mondelijke uiteenzetting, een gebruik, een tentoonstelling of een ander model
- *'P' document gepubliceerd voor de datum van indiening maar na de ingeroepen datum van voorrang

- *'T' later document, gepubliceerd na de datum van indiening of datum van voorrang en niet in strijd met de aanvraag, maar aangehaald ter verduidelijking van het principe of de theorie die aan de uitvinding ten grondslag ligt
- *'X' document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet als nieuw worden beschouwd of kan niet worden beschouwd op inventariteit te berusten
- *'Y' document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet worden beschouwd als inventief wanneer het document beschouwd wordt in combinatie met één of meerdere soortgelijke documenten, en deze combinatie voor een deskundige voor de hand ligt
- *'&' document dat deel uitmaakt van dezelfde octrooifamilie

1	Datum waarop het nieuwheidsonderzoek van internationaal type werd voltooid	Verzenddatum van het rapport van het nieuwheidsonderzoek van internationaal type
	7 Januari 1997	

Naam en adres van de instantie	De bevoegde ambtenaar
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016	Mazet, J-F

INTERNATIONAAL TYPE
Informatie over leden van dezelfde octrooifamilie

NL 1003133

In het rapport genoemd octrooigeschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
DE-A-4225465	17-02-94	GEEN	

Formulier PCT ISA 201 (vervolgblad octrooifamilie)(juli 1992)

